研究論文

レーザー処理を適用した CFRP の接着強度評価

横関 智弘^{*1}, 石橋 勝^{*2}, 小林やよい^{*1}, 社本 英泰^{*3}, 岩堀 豊^{*4}

(2014 年 5 月 9 日受付)

Evaluation of Adhesive Strength of CFRP with Laser Treatment

Tomohiro YOKOZEKI,^{*1} Masaru ISHIBASHI,^{*2} Yayoi KOBAYASHI,^{*1}
Hideyasu SHAMOTO^{*3} and Yutaka IWAHORI^{*4}

(Received May 9, 2014)

Abstract: Pulsed laser surface treatment was applied to carbon fiber reinforced plastics (CFRPs) to enhance the work efficiency as well as to establish the stable clean process of surface treatment during the bonding process of CFRP structures. Surface analyses were conducted to CFRP treated by various laser conditions in order to find the optimal laser process. Adhesively bonded specimens were fabricated using CFRPs subjected to laser treatment, and adhesive strength of CFRPs bonded with adhesive films was evaluated compared with the abrasive paper treatment. Surface conditions, adhesive strength and adhesive fracture mode depended on the treatment parameters, and adhesive strength similar to abrasive paper treatment could be obtained in the specimens with appropriate laser treatment. It was concluded that laser surface treatment can be applied to the surface treatment process of CFRP bonded structures.

Key words: Adhesive bonded structure, CFRP, Laser treatment, Adhesive strength

1. 緒 言

航空機・自動車をはじめとする輸送システムの環境性能向上のため、部材軽量化・高性能化が求められており、炭素繊維強化複合材料 (carbon fiber reinforced plastics, CFRP) をはじめとする複合材料が、本格的に主要構造部材に適用されはじめている。一方で、大規模構造を製造する際には部材同士を接合することが不可避であり、構造の軽量化を達成するためには、複合材料同士あるいは複合材料／金属などの異種材を接合するための信頼性の高い接合技術の確立が求められる。複合材料を使用する場合、強度性能・プロセス性を勘案し、接着接合が有力な方法の 1 つとなっており、接着接合に関する強度信頼性、及び製造性を両立する技術が必要となる^{1~4)}。

CFRP の通常の接着プロセスにおいては、接着面を研磨 (主に人手による研磨紙やブラスト装置を使用した研磨) 後、洗浄し (必要であれば化学的処理も施す)、接着剤を塗布、もしくは接着フィルムを貼り付け、その後硬化させる手順となる。製造性を考慮すると、研磨プロセスの品質安定化と短時間化が求められ、製造性・信頼性を両立する複合材料用の研磨・接着プロセスが確立すれば、構造の軽量化が一層進むと考えられる。

CFRP の表面処理としては、サンドペーパー処理やブラスト処理などの機械的な研磨のほか、ピールブライの使用、プラズマ処理、各種化学的処理などが挙げられる^{5~10)}。本研究では、レーザー処理を表面処理に適用することを検討する。レーザー処理の中でも、レーザー照射による洗浄 (表面異物の除去)¹¹⁾ や塗装剥離^{12,13)} を目的としたものもあるが、レーザーによる表面の凹凸の形成なども目的としたいいわゆるレーザーアブレーション法をターゲットとする。エキシマレーザーを用いた紫外線 (UV) 処理方法は多くの検討がなされているが^{14~16)}、固体レーザー技術の進展に伴い、レーザー処理の検討は、近年さらに盛んに検討されてきている。Belcher ら¹⁷⁾ は UV レーザー (波長 355 nm) を用いたレーザー処理を

^{*1} 東京大学大学院工学系研究科航空宇宙工学専攻 (113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

Department of Aeronautics and Astronautics,
University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku,
Tokyo 113-8656, Japan

^{*2} 株式会社 GSI クレオス

^{*3} 株式会社レーザックス

^{*4} 宇宙航空研究開発機構航空本部

CFRPの接着の前処理に適用した結果を報告している。また、Fischerら¹⁸⁾は、UVレーザー(波長308 nm)や近赤外レーザー(波長1064 nm)を適用したCFRPの接着強度に関する検討を行っている。

本研究では、接着前の研磨プロセスとして、短パルス炭酸ガスレーザー照射による表面処理を複合材接着構造に適用することを検討する。短時間に一定の品質で広い面積の表面研磨・処理を行える可能性を有しており¹²⁾、複合材料に対しても適用可能であり、自動化も容易なことから、接着プロセスの品質安定化、短時間化、クリーン化に寄与できると考えられる。本研究では、レーザー処理を施したCFRPについて、表面状態の分析を行うと共に、接着フィルムを用いて接着試験片を作製し、接着強度評価を行う。従来の研磨プロセスの場合と比較して、複合材接着構造へのレーザー処理の適用性を評価する。

2. 実験方法

2.1 レーザー処理

本研究で採用するレーザー処理装置は、ドイツSLCR(Selective Laser Coating Removal)社製短パルス炭酸ガスレーザー(型番:ML 105E, 波長 $10.6\mu\text{m}$, 最大エネルギー:6.5 J/pulse, パルス周波数:50 Hz, 最大出力:250 W)である。この波長帯は有機物への吸収率がよいので、レーザー処理によりCFRP表面の樹脂のみを処理・加工することができ、CFRP表面の離型成分除去、凹凸形成に適用できると考え、採用した。照射エネルギー、レーザーのスポット面積や走査レートを変えることにより、処理条件を変えることができる。窒素吹付による窒素環境下での処理も可能であるが、今回は大気雰囲気中で処理を実施した。レーザー処理の状況をFig. 1に示す。尚、レーザー処理後はエタノール等の洗浄プロセスは省いており、今回のレーザー処理は粉体・溶剤を使用しない完全な非接触プロセスである。

使用したCFRPサンプルは東レ製T800S/2592一方向材プリプレグをクロスプライ積層し、 130°C にてオートクレーブ成形したものである。尚、成形時に離型剤及びフッ素系の離型フィルムを使用している。幾つかの処理条件でレーザー処理を検討したが、ここでは、レーザー出力や走査レートは同じとし、スポット面積を変化させた2条件(条件A及び条件B)についての結果を報告する。実施した2条件のCFRPの表面状態写真をFig. 2に示す。表面状態が変化していることが見て取れる。

2.2 表面分析

レーザー処理を行ったCFRPサンプル(条件A及び

Fig. 1 Apparatus of pulsed laser processing.

Fig. 2 Apparatus of CFRP surface subjected to laser processing (CFRP panel size: 150 mm×100 mm).

Fig. 3 Microscopic surface views of treated CFRP samples.

条件 B), 及び, 比較として未処理サンプル及びサンドペーパー処理 (#240 及び #400 粗さのサンドペーパーを順に使用し, 研磨後, エタノールにて表面を洗浄したもの) を施したサンプル (計 4 種類のサンプル) を用いて, 以下の表面状態分析を実施した。

- ・レーザー顕微鏡観察 (OLS4000, 島津製作所製)
- ・FT-IR 分析 (ATR 法, ダイヤモンドプリズム, IRAffinity-1, 島津製作所製)
- ・XPS 分析 (EACS-3400, 島津製作所製)

これにより, 表面の凹凸状態, 官能基状態, 元素分析を実施し, 物理的, 化学的な表面状態の比較を実施した。

2.3 接着せん断強度試験

2.2 と同様の 4 種類の処理の CFRP サンプルを用いて, 接着せん断強度の取得を行った。接着剤としては, AF-163 フィルム接着剤 (3M 製) を使用し, 硬化条件は 110°C 90 分, 加圧条件は約 100 kPa とした。接着層厚さはいずれも約 0.20 mm であった。試験片形状や試験方法は JIS K6850 に従い, 各 5 本ずつの試験を行った。

接着構造の強度性能などの機械特性に関しては, 多くの検討がなされ, 接着層厚さ, 熱残留応力, 湿度の影響

など, 数多くの因子が機械特性に影響する^{19,20)}。そのため, 表面処理前後は CFRP サンプルを低湿槽 (相対湿度 25% 以下) に保管し, 吸湿管理を行い, 処理・接着・硬化及び試験のタイミングは全サンプル同時に実施した。尚, 静的な接着せん断強度だけでなく, 衝撃強度, 破壊力学的特性, 疲労特性なども検討する必要があるが, ここでは, JIS K6850 に準拠した接着せん断強度を評価し, 機械特性に関するサンドペーパー処理とレーザー処理の比較を行った。

3. 実験結果

3.1 表面状態の比較

レーザー顕微鏡による表面状態観察結果 (視野 256 $\mu\text{m} \times 256 \mu\text{m}$) を Fig. 3 に示す。レーザー条件 A では表面の樹脂が概ね除去されており, 条件 B では部分的に除去されている状態であることが確認できる。未処理サンプルは樹脂に覆われており, サンドペーパー処理は条件 A に近い状態 (A よりも全体的に均一に少し樹脂が残っている状態) であった。この表面観察結果から, 表面粗さ (算術平均) を計測した結果を Table 1 に示す。条件 A

Table 1 Comparison of surface roughness.

Untreated	Abrasive paper	Laser A	Laser B
2.11 μm	1.23 μm	2.83 μm	1.60 μm

Fig. 4 Comparison of FT-IR spectrum of CFRP surfaces.

では、繊維の一部露出のため粗さが増しているが、一般には表面処理により粗さは減少傾向にあることがわかる。今回のレーザー処理においては、処理面内（サンプルの面内方向）についてV字型の走査方法であり、スポット面積、走査レートによりレーザー処理の実効時間が場所によって変わる。そのため、場合によっては周期的な斑模様になる。今回の条件Aでは比較的那の影響が現れており、繊維が露出している箇所と樹脂が覆っている箇所が混在し、粗さが増したものと考えられる。レーザー処理により、表面樹脂の除去が行われていることが確認できた。

FT-IR分析結果をFig. 4に示す。尚、Fig. 4のスペクトルは絶対的な比較ではなく、相対的な比較を容易にするため、曲線を上下にずらして表示している。未処理サンプルは樹脂に覆われているため樹脂特性が反映されたスペクトルとなっており、条件Bではその特性が主に反映されていると考えられ、顕微鏡観察結果と一致する。一方、条件Aとサンドペーパーは似たピーク(C=OやC-O由来のものなど)を有していることがわかる。条件Aでは繊維が露出している部分もあり、スペクトルが長波長側では大きなシグナルとなる湾曲した形を呈しているが、これは炭素繊維の特徴が表れたものと判断できる。

XPS分析により、ワイドスペクトル分析を実施した結果、Fig. 5に示す。未処理サンプル表面にはフッ素(F)及びシリコン(Si)成分などが検出された。これは成形時

Fig. 5 XPS wide spectrum of untreated CFRP surface.

Table 2 Comparison of atomic concentration based on XPS analysis.

	F 1s [%]	Si 2p [%]	Others [%] (C 1s, O 1s, etc.)
Untreated	13.1	3.8	83.1
Abrasive paper	0.0	0.0	100
Laser A	1.4	1.2	97.4
Laser B	4.7	2.7	92.6

に使用した離型剤及び離型フィルムの成分が表面に残存しているためと考えられる。4種類のサンプルに対し、ナロウ分析により表面の元素成分比率を定量し、Table 2にまとめた。未処理サンプルではフッ素やシリコン成分が多く観察され、サンドペーパーではそれらの成分が完全に除去されていることがわかる。また、レーザー処理でもフッ素やシリコン成分が少なくなっていることがわかる。特に、条件Aではかなりの成分が除去されていることが判明した。

レーザー顕微鏡観察、FT-IR分析、XPS分析の結果から、レーザー条件Aの方がサンドペーパー処理に表面状態は近く、表面の離型成分の除去もある程度行われていることがわかった。

3.2 接着せん断強度

4種類の表面処理状態のCFRPサンプル(試験片数: 各5本)について、接着せん断強度を常温にて取得した。Fig. 6に接着強度の比較を示す。未処理(平均: 19.4 MPa, 変動係数: 21%)と比較してサンドペーパー処理(平均: 36.2 MPa, 変動係数: 1.0%)は非常に高い強度を示し、レーザー条件A(平均: 34.7 MPa, 変動係数: 1.2%)はサンドペーパー処理とほぼ同等の強度及びばらつきを示している。条件B(平均: 33.2 MPa, 変動係数: 2.9%)はそれらに比べるとわずかながら低い強度及び大

Fig. 6 Comparison of adhesive strength.

(a) Abrasive paper

(b) Laser A

(c) Laser B

Fig. 7 Comparison of adhesive failure mode.

きなばらつきを示した。

試験後の接着部の破断面の様子を Fig. 7 に示す。サンドペーパー処理及び条件 A は凝集破壊の様相を呈しており、条件 B は界面破壊も目立つ結果となっている。この結果から、レーザー条件 A は、接着強度や破壊モードがサンドペーパー処理と同等であることが確認でき、接着前処理としてのレーザー処理が適用できる可能性を示しているといえる。

4. 考 察

接着前の研磨プロセスとして、短パルスレーザー照射による表面処理を複合材接着構造に適用することを検討し、レーザー条件によっては従来のサンドペーパー処理と同等の表面状態及び接着性能が得られることを示した。

上述した結果は、レーザー処理から接着工程まで時間をあけずに行ったが、レーザー処理から接着工程までの時間を变化させた場合の接着強度についてもデータを取得した。サンドペーパー処理と同等の強度を発現した条件 A についてレーザー処理を実施し、接着まで 1 か月、3 か月と時間をあけた場合の接着強度への影響について調べた。尚、表面処理前後は CFRP サンプルを低湿槽に保管した。処理後の保管時間を变化させた場合の接着強度(試験片数 5)を、3.2 の結果と比較して Fig. 8 に示す。保管時間 1 か月(平均: 36.2 MPa, 変動係数: 1.0%)及び 3 か月(平均: 37.0 MPa, 変動係数: 1.8%)共に、すぐに接着した場合と同等の強度が得られており、低湿槽に保管していれば、保管時間に関わらず接着性能は変化しないことが示された。また、すべての試験片において凝集破壊であった。レーザー処理を用いた場合でも接着工程の時間的自由度はサンドペーパー処理との差異はないといえる。レーザー処理はクリーンプロセスであり、処理品質もばらつかないと考えられ、サンドペーパー処理に比べてプロセスとしての優位性があるといえる。

レーザー処理条件はパラメータも多くあり、どの条件が対象とする CFRP サンプルにとって最適化を判断することが事前に必要となる。本研究では、接着強度を取得する前段階として、3 種類の表面分析を行い、サンドペーパーとの比較データを得た。今回の検討では、実際の接着強度は表面分析結果と一致する点が多く、表面状態がサンドペーパーに近い条件 A が接着強度もサンドペーパーと同等であることが示された。このことから、レーザー条件の事前検討として、表面分析を適用することで、ある程度の目処を得て、パラメータを絞ったうえで

Fig. 8 Effect of storage time on the adhesive strength of CFRP with laser treatment.

実際に接着強度試験を行うことにより、条件抽出が効率的に行えるものと思われる。

また、レーザー表面処理後の表面状態は、CFRPの樹脂特性に依存すると考えられ、最適な処理条件は、樹脂組成によっては相手側の接着剤との組み合わせにも影響を受けると考えられる。特に、レーザー処理によりCFRP表面の樹脂変性が生じる可能性もあり、その詳細な表面分析も必要であり、接着剤との組み合わせも分析結果を基に判断する必要もあるかもしれない。そのため、今回はCFRPとしてT800S/2592、接着剤としてAF163を使用し、検討を行ったが、これ以外の組み合わせや異種材においても今回のレーザー処理が適用できるかの検討を行う必要がある。

尚、今回採用したレーザー処理とは別のレーザー処理を行っている例もある^{17,18)}。どの処理が適用できるのか、工程的に有利なのか、更には長期的な信頼度（疲労特性など）に関する検討など、総合的な検討も必要と考えられる。

5. 結 言

本研究では、接着前の研磨プロセスとして、短パルス炭酸ガスレーザー照射による表面処理を複合材接着構造に適用することを検討した。レーザー条件を選択することで従来のサンドペーパー処理と同等の表面状態及び接着性能が得られることを示し、レーザー処理がCFRPに適用できることを示した。

レーザー処理はクリーンプロセスであり、研磨プロセスの品質安定化と短時間化に寄与すると考えられ、今回用いたCFRPや接着剤以外の場合や異種材接着への適用性など、より一層の検討が必要である。

本研究の一部は、公益財団法人高橋産業経済研究財団の助成を受けて行われた。また、表面分析では、島津製作所の草野英昭氏、原田日出男氏に多大なるご協力をいただいた。ここに感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) R.D. Adams, J. Comyn & W.C. Wake : *Structural Adhesive Joints in Engineering* (2nd Ed.), Chapman & Hall (1997).
- 2) L. Tong & G.P. Steven : *Analysis and Design of Structural Bonded Joints*, Kluwer Academic Press (1999).
- 3) G. Wachinger, C. Thum, L. Llopart, A. Maier, H. Wehlan & T. Stöven : The 19th International Conference on Composite Materials, Montreal, Canada, July 28-August 2 (2013).
- 4) 佐藤千明 : 日本複合材料学会誌, **38** (2012), 222-227.
- 5) A.J. Kinloch : *Adhesion and Adhesives*, Chapman & Hall (1987).
- 6) J.W. Chin & J.P. Wightman : *Composite Bonding*, ASTM STP 1227 (1994), pp. 1-16.
- 7) Q. Bénard, M. Fois & M. Grisel : *Composites Part A*, **36** (2005), 1562-1568.
- 8) F. Awaja, M. Gilber, G. Kelly, B. Fox & P. Pigram : *Prog. Polym. Sci.*, **34** (2009), 948-968.
- 9) M.A. Belcher, C.J. Wohl & J.W. Connell : 32nd Annual Meeting of the Adhesion Society, Savannah, GA, United States, February 15-18 (2009).
- 10) M. Kanerva & O. Saarela : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **43** (2013), 60-69.
- 11) P. Molitor & T. Young : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **22** (2002), 101-107.
- 12) 岩堀 豊, 長谷川智浩, 中根 梢 : 日本航空宇宙学会誌, **55** (2007), 235-240.
- 13) 平 博仁, 岡戸 正 : 第37回複合材料シンポジウム講演要旨集 (2012), pp. 187-188.
- 14) H.C. Man, M. Li & T.M. Yue : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **18** (1998), 151-157.
- 15) M. Rotel, J. Zahavi, S. Tamir, A. Buchman & H. Dodi : *Appl. Surf. Sci.*, **154-155** (2000), 610-616.
- 16) Q. Bénard, M. Fois, M. Grisel & P. Laurens : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **26** (2006), 543-549.
- 17) M.A. Belcher, C.J. Wohl, J.W. Hopkins & J.W. Connell : 14th European Conference on Composite Materials, Budapest, Hungary, June 7-10 (2010).
- 18) F. Fischer, S.K. Kreling & K. Dilger : The 19th International Conference on Composite Materials, Montreal, Canada, July 28-August 2 (2013).
- 19) L.J. Hart-Smith : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **19** (1999), 181-191.
- 20) B.R.K. Blackman, B.B. Johnsen, A.J. Kinloch & W.S. Teo : *J. Adhes.*, **84** (2008), 256-276.